



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 707 002 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.03.2003 Patentblatt 2003/13

(51) Int Cl.7: **C07D 251/50**, C07D 251/52,
C07D 239/48, C07D 239/50,
C07C 233/43, D06M 13/358

(21) Anmeldenummer: **95810625.4**

(22) Anmeldetag: **04.10.1995**

(54) **UV-Absorber, ihre Herstellung und Verwendung**

UV absorbers, their preparation and use

Absorbants UV, leur préparation et leur application

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: **13.10.1994 CH 308094**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding
Inc.
4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:

- **Fuso, Francesco, Dr.
CH-4106 Therwil (CH)**
- **Reinert, Gerhard, Dr.
CH-4123 Allschwil (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 388 356	EP-A- 0 552 605
WO-A-94/04515	DE-A- 1 568 351
DE-A- 3 740 650	DE-B- 1 618 196
DE-B- 1 618 197	US-A- 3 041 330
US-A- 3 906 033	US-A- 3 906 041

EP 0 707 002 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

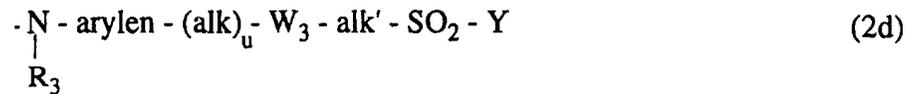
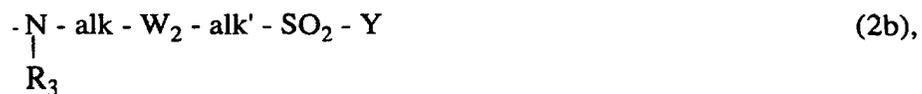
EP 0 707 002 B1

=E- für eine Gruppe =N- oder =C(T₁)- steht und T₁ Halogen, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Formyl, C₂-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Cyano ist,

X₁ Halogen, Hydroxy, Sulfo, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Cyclohexyl-amino, unsubstituiertes oder im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Halogen oder durch einen Rest der Formel



worin p eine ganze Zahl 1 bis 6 bedeutet, substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, einfach oder mehrfach durch Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthylamino, 3-Carboxypyridin-1-yl oder 3-Carbamoylpyridin-1-yl bedeutet, T ein Reaktivrest der Formel

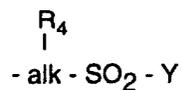


oder



ist,

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder einen Rest



bedeutet, R₃ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₄ Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carbonyl oder die Gruppe -SO₂-Y ist, alk und alk' unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkylen sind, arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet

Y Vinyl oder ein Rest -CH₂-CH₂-Z und Z eine Gruppe -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-CCl₃, -OCO-CHCl₂, -OCO-CH₂Cl, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl, -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ oder -OCO-C₆H₅ ist,

W₂ den Rest -O- oder -NR₃- bedeutet,

W₃ für eine Gruppe -SO₂-NR₁-, -CONR₁- oder -NR₁CO- steht,

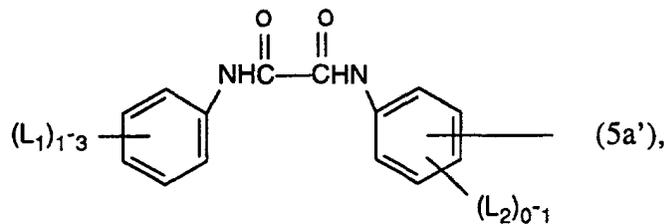
u die Zahl 0 oder 1 bedeutet, mit der Massgabe, dass die Verbindungen der Formel (1) mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe aufweisen.

[0007] Vorzugsweise bedeutet R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

[0008] x bedeutet bevorzugt die Zahl 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt die Zahl 1 oder 2. y steht vorzugsweise für die Zahl 0 oder 1 und insbesondere für die Zahl 0. Bei den Substituenten L₁ und L₂ handelt es sich unabhängig voneinander je bevorzugt um Sulfo, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy und besonders bevorzugt um Sulfo oder C₁-C₄-Alkoxy.

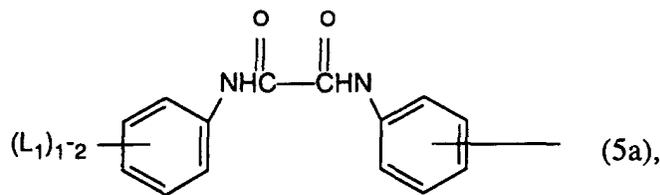
[0009] Beispiele für geeignete Oxalanilidreste U sind der Rest von 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, 2-Methoxy-5-sulfooxanilid, 2-Ethoxy-5-sulfooxanilid, 2,5-Dimethoxyoxanilid, 2-Ethoxy-5-tertbutyl-2'-ethyloxanilid gegebenenfalls im Gemisch mit dem Rest von 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, oder Gemische der Reste von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

[0010] U steht bevorzugt für einen Rest der Formel



worin (L₁)₁₋₃ für 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten L₁ aus der Gruppe Sulfo, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₁₂-Alkoxy steht und (L₂)₀₋₁ 0 bis 1 Substituenten L₂ aus der Gruppe Sulfo, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₁₂-Alkoxy bedeutet.

[0011] U steht besonders bevorzugt für einen Rest der Formel



worin (L₁)₁₋₂ für 1 oder 2 Reste L₁ aus der Gruppe Sulfo, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₁₂-Alkoxy und insbesondere Sulfo und C₁-C₄-Alkoxy steht.

[0012] W steht bevorzugt für den Rest -NH-.

[0013] Steht X₁ in Formel (1) für gegebenenfalls substituiertes Amino, so ist darunter -NH₂, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Carboxy, Sulfo, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Cyclohexylamino oder unsubstituiertes oder im Phenylteil durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Halogen oder durch einen Rest der Formel





worin Y die zuvor angegebene Bedeutung hat und p eine ganze Zahl 1 bis 6 bedeutet, substituiertes Phenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder einfach oder mehrfach durch Sulfo substituiertes 1- oder 2-Naphthylamino zu verstehen.

[0014] In Formel (6b) bedeutet p bevorzugt die Zahl 2, 3 oder 4 und besonders bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

[0015] X₁ steht als gegebenenfalls substituiertes Amino bevorzugt für Amino, Methylamino, Ethylamino, Carboxymethylamino, β-Hydroxyethylamino, β-Sulfoethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino, Cyclohexylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, 2,4- oder 2,5-Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Mono-, Di- oder Trisulfonaphthylamino, oder für Phenylamino, welches durch einen Rest der Formel (6a) oder (6b) substituiert ist. Besonders bevorzugt sind für X₁ als gegebenenfalls substituiertem Amino die Bedeutungen Amino, β-Sulfoethylamino, β-Hydroxyethylamino, N,N-Di-β-hydroxyethylamino und o-, m- oder p-Sulfophenylamino.

[0016] Bevorzugte Bedeutungen von X₁ sind Chlor, Fluor, Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino oder unsubstituiertes oder im Phenylteil durch Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor oder durch einen Rest der Formel (6a) oder (6b) substituiertes Phenylamino.

[0017] Besonders bevorzugt steht X₁ für Chlor oder Fluor.

[0018] Steht die Variable =E- für eine Gruppe =C(T₁)-, bedeutet T₁ bevorzugt Halogen und insbesondere Fluor oder Chlor. Die Variable =E- bedeutet bevorzugt die Gruppe =N-.

[0019] Bevorzugt ist Z eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H, vorzugsweise -OSO₃H.

[0020] Y bedeutet bevorzugt Vinyl, β-Chlorethyl, β-Sulfatoethyl, β-Thiosulfatoethyl, β-Acetoxyethyl, β-Phenoxyethyl oder β-Phosphatoethyl und besonders bevorzugt β-Sulfatoethyl oder Vinyl.

[0021] Bei alk und alk' handelt es sich unabhängig voneinander z.B. um einen Methylen-, Ethylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentyl- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

[0022] Bevorzugt stehen alk und alk' unabhängig voneinander je für einen C₁-C₄-Alkylrest und insbesondere bevorzugt für einen Ethylenrest oder 1,2- oder 1,3-Propylenrest.

arylen ist vorzugsweise ein unsubstituierter oder z.B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest oder ein unsubstituierter oder durch Sulfo substituierter Naphthylrest und besonders bevorzugt ein unsubstituierter 1,3- oder 1,4-Phenylrest.

[0023] R₁ ist vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl. Besonders bevorzugt ist R₁ Wasserstoff.

[0024] R₃ bedeutet bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff.

[0025] R₄ bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

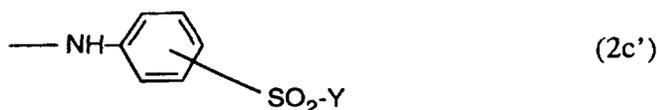
[0026] W₂ steht vorzugsweise für -NH- oder -O- und insbesondere bevorzugt für -O-.

[0027] W₃ bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, insbesondere eine Gruppe der Formel -CONH-.

[0028] u bedeutet bevorzugt die Zahl 0.

[0029] Bevorzugt steht T für einen Rest der zuvor angegebenen Formeln (2a) bis (2e), worin W₃ eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R₁, R₃ und R₄ je Wasserstoff, W₂ der Rest -O- oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β-Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten.

[0030] Besonders bevorzugte faserreaktive Reste T entsprechen der Formel

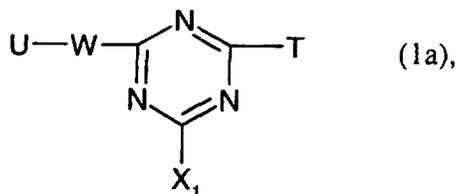


oder

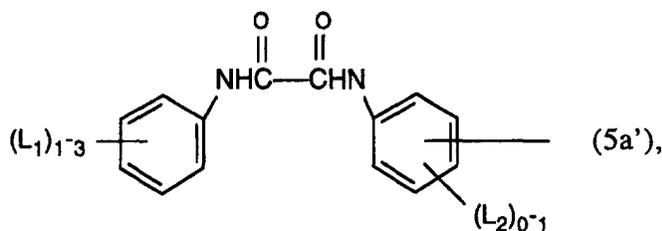


worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist.

[0031] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



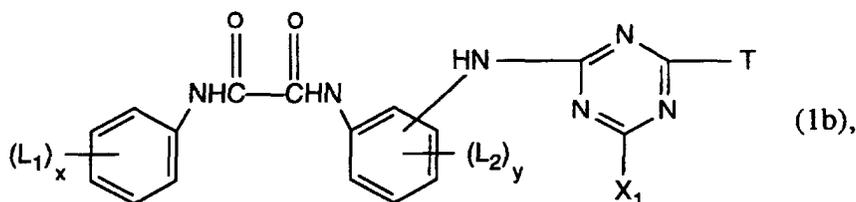
worin W für die Gruppe -NH- steht, X_1 Chlor oder Fluor bedeutet, U einen Rest der Formel



worin $(L_1)_{1-3}$ für 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten L_1 aus der Gruppe Sulfo, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy steht und $(L_2)_{0-1}$ 0 bis 1 Substituenten L_2 aus der Gruppe Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy bedeutet; und T für einen Rest der zuvor angegebenen Formel (2a) bis (2e) steht, worin W_3 eine Gruppe der Formel -CONH- oder -NHCO-, R_1 , R_3 und R_4 je Wasserstoff, W_2 der Rest -O oder -NH-, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten.

[0032] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der zuvor angegebenen Formel (1a), worin U ein Rest der zuvor angegebenen Formel (5a) ist.

[0033] Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel



worin für $(L_1)_x$, $(L_2)_y$, T und X_1 jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten.

[0034] In den Formeln (1) bis (6b) bedeuten C_1 - C_{12} -Alkyl generell z.B. Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec- oder tert-Butyl oder geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Unter C_1 - C_{18} -Alkoxy ist generell z.B. Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy, n-, iso-, sec- oder tert-Butoxy oder geradkettiges oder verzweigtes Pentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Oktadecyloxy zu verstehen. Halogen steht generell z.B. für Fluor, Chlor oder Brom. C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl bedeutet generell z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxy-carbonyl, n- oder iso-Propoxy-carbonyl oder n-, iso-, sec- oder tert-Butoxy-carbonyl. Beispiele für C_1 - C_4 -Alkylthio sind Methyl- oder Ethylthio.

EP 0 707 002 B1

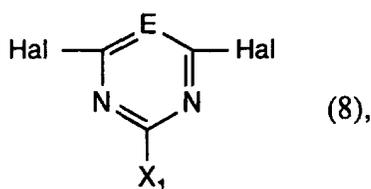
[0035] Die Verbindungen der Formel (1) müssen mindestens eine Sulfo- oder Sulfatgruppe aufweisen, wobei diese jeweils in Form der freien Säure oder vorzugsweise in Salzform, z.B. als Na-, Li-, K- oder Ammoniumsalz, vorliegen kann.

[0036] Die Verbindungen der Formel (1) sind faserreaktiv. Unter faserreaktiven Resten sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

[0037] Die Verbindungen der Formel (1) können hergestellt werden, z.B. indem man eine Verbindung der Formel



eine Verbindung der Formel

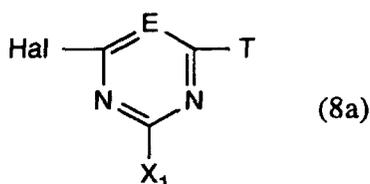


und eine Verbindung der Formel



worin U, W, E und X_1 jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben, Hal Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, bedeutet und T^* die zuvor für T angegebene Bedeutung hat, miteinander umgesetzt, wobei die Reihenfolge der Teilreaktionen unter Berücksichtigung der miteinander umzusetzenden Ausgangsverbindungen frei gewählt werden kann.

[0038] Eine bevorzugte Variante des Verfahrens besteht darin, dass man in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der zuvor angegebenen Formel (7) mit in etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel



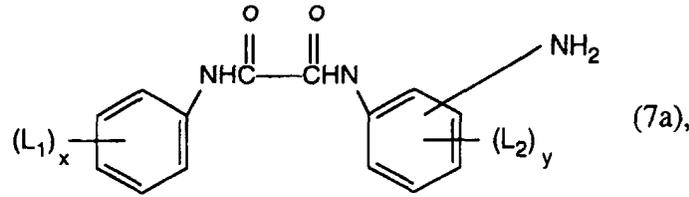
umsetzt, worin Hal, E, X_1 und T jeweils die zuvor angegebene Bedeutung haben.

[0039] Die bei der Kondensation der Verbindungen der Formel (7), (8) und (9) anzuwendenden Bedingungen sind aus dem Bereich der Reaktivfarbstoffchemie hinlänglich bekannt. Üblicherweise verlaufen diese Reaktion in einem wässrigen oder wässrig-organischen Medium in Gegenwart von säurebindenden Mitteln, z.B. Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid.

[0040] Die Verbindungen der Formel (8), (8a) und (9) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

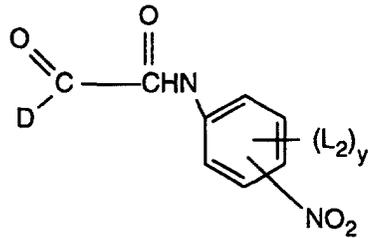
[0041] Die Verbindungen der Formel

5



10 worin für $(L_1)_x$ und $(L_2)_y$ jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen gelten, sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der Erfindung dar. Sie können hergestellt werden, z.B. indem man ein Nitrooxanilsäurederivat der Formel

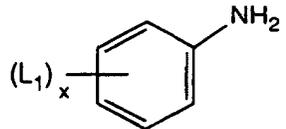
15



20

25 worin D z.B. Halogen oder C_1 - C_4 -Alkoxy ist und $(L_2)_y$ die zuvor angegebene Bedeutung hat, mit einem Anilinderivat der Formel

30



35 worin $(L_1)_x$ die zuvor angegebene Bedeutung hat, umsetzt und die erhaltene Nitrooxanilidverbindung anschliessend katalytisch zur entsprechenden Aminoverbindung hydriert.

[0042] Die neuen UV-Absorber der Formel (1) eignen sich zum photochemischen Stabilisieren von ungefärbten und gefärbten oder bedruckten Fasermaterialien z.B. aus Seide, Leder, Wolle, Polyamid oder Polyurethanen, und insbesondere von cellulosehaltigen Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen, Jute und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Bevorzugt sind textile Fasermaterialien aus Baumwolle. Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich auch zum photochemischen Stabilisieren von hydroxylgruppenhaltigen Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern. Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Sperrung bzw. Verminderung der durch die genannten Textilmaterialien fallenden UV-Strahlung (UV-Cutting) und den erhöhten Sonnenschutz, den mit einer erfindungsgemässen Verbindung ausgerüstete Textilmaterialien der menschlichen Haut bieten.

[0043] Dazu werden eine oder mehrere verschiedene Verbindungen der Formel (1) vorteilhaft in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-3, und insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Fasermaterials, nach einem der üblichen Färbverfahren für Reaktivfarbstoffe auf das textile Fasermaterial aufgebracht. Handelt es sich bei dem Textilfasermaterial um ein mit einem Reaktivfarbstoff gefärbtes cellulosisches Material, so kann das Applizieren des UV-Absorbers der Formel (1) vor, während oder nach der Färbung, vorzugsweise gleichzeitig mit der Applikation des Farbstoffs erfolgen.

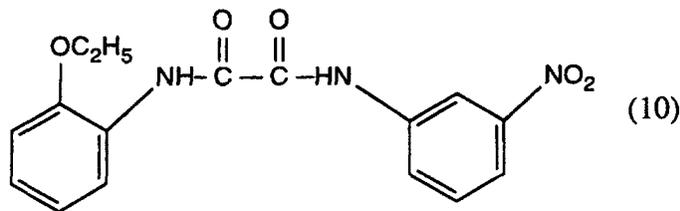
[0044] Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Lösungen oder Druckpasten. Sie besitzen ein gutes Ziehvermögen und eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch für die Foulardfärberei, können bei niedrigen Temperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht-fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein ist. Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle.

[0045] Die mit den erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) ausgerüsteten textilen Fasermaterialien besitzen einen verbesserten Schutz gegen photochemischen Faserabbau und Vergilbungserscheinungen sowie im Fall von gefärbtem Fasermaterial eine verbesserte (Heiss-)Lichtechtheit. Besonders hervorzuheben ist die stark verbesserte Lichtschutzwirkung des behandelten textilen Fasermaterials und hierbei insbesondere die gute Schutzwirkung gegenüber kurzwelligigen UV-B-Strahlen. Dies drückt sich dadurch aus, dass das mit einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel (1) ausgerüstete textile Fasermaterial einen gegenüber dem unbehandelten Gewebe stark erhöhten Sonnenschutzfaktor (SF) aufweist.

[0046] Der Sonnenschutzfaktor wird definiert als Quotient aus schädlicher UV-Strahlungsdosis ohne Sonnenschutz und schädlicher UV-Strahlungsdosis mit Sonnenschutz. Dementsprechend stellt ein Sonnenschutzfaktor auch einen Massstab für die Durchlässigkeit der unbehandelten und der mit einer erfindungsgemässen Verbindung der Formel (1) behandelten Fasermaterialien für UV-Strahlung dar. Die Bestimmung des Sonnenschutzfaktors von textilen Fasermaterialien wird z.B. in der WO 94/04515 oder in J. Soc. Cosmet. Chem. 40, 127-133 (1989) erläutert und kann analog dazu erfolgen.

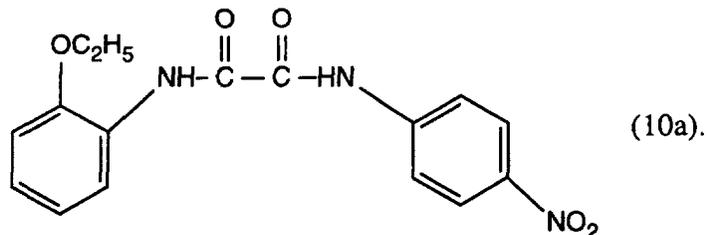
[0047] Vorteilhaft wirkt sich bei den erfindungsgemässen Verbindungen weiterhin aus, dass sie das textile Fasermaterial bei einer entsprechenden Ausrüstung nicht anschnutzen. Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprocente, sofern nichts anderes vermerkt ist.

[0048] Beispiel 1: Ein Gemisch aus 20 Teilen 3-Nitrooxanilsäureethylester und 23 Teilen o-Phenetidin wird 4 Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre auf 140-150°C erhitzt. Danach wird der Druck auf ca. 40 mbar abgesenkt und das Gemisch weitere 4 Stunden bei ca. 140°C gerührt. Man kühlt ab und versetzt den halbfesten Rückstand mit Wasser und 4 n Salzsäure. Dann wird die Verbindung der Formel



abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

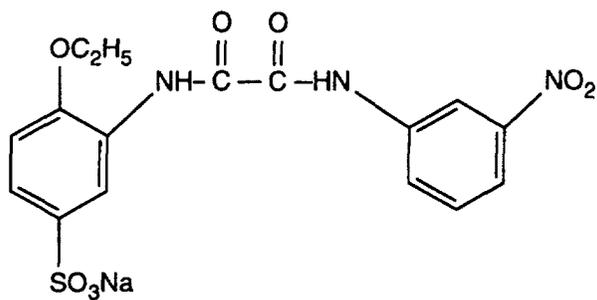
[0049] Beispiel 1a: Verfährt man wie im Beispiel I beschrieben und verwendet anstelle von 23 Teilen o-Phenetidin 51,9 Teile o-Phenetidin und anstelle von 20 Teilen 3-Nitrooxanilsäureethylester 45 Teile 4-Nitrooxanilsäureethylester, erhält man die Verbindung der Formel



[0050] Beispiel 2: Zu 55 Teilen 100%iger Schwefelsäure trägt man innerhalb einer Stunde 9,9 Teile der Verbindung der Formel (10) gemäss Beispiel 1 ein und hält dabei die Temperatur unterhalb von 20°C. Anschliessend lässt man eine Stunde weiterrühren und trägt dann auf Eis aus. Nach Zugabe von Kochsalz wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, anschliessend in Kochsalzlösung wieder aufgenommen und durch Behandeln mit Natriumhydroxidlösung das Produkt der Formel

5

10



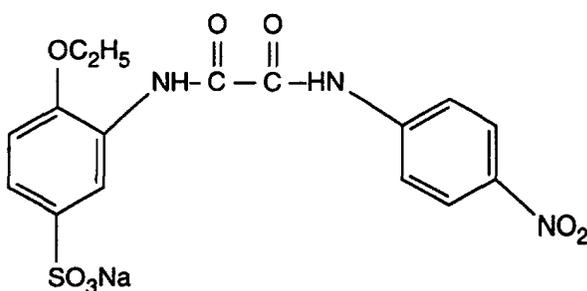
gewonnen.

15

[0051] Beispiel 2a: Verfährt man wie im Beispiel 2 beschrieben und verwendet anstelle der Verbindung der Formel (10) die äquivalente Menge der Verbindung der Formel (10a), erhält man die Verbindung der Formel

20

25

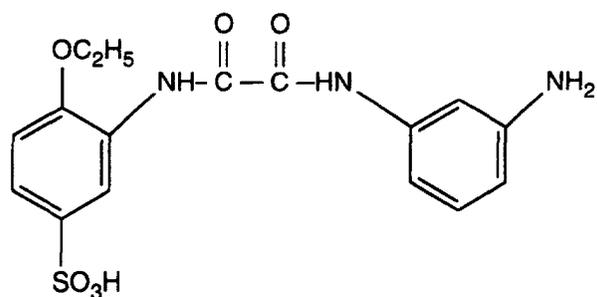


30

[0052] Beispiel 3: Eine Anschlammung von 12 Teilen der gemäss Beispiel 2 erhaltenen Nitroverbindung in 1000 ml Wasser wird mittels eines Pd/C (5%)-Katalysators katalytisch hydriert und die erhaltene Aminoverbindung der Formel

35

40

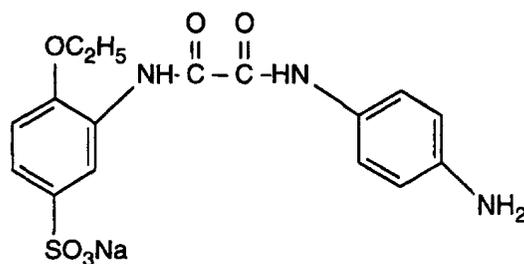


45

anschliessend in üblicher Weise isoliert und gereinigt.
[0053] Beispiel 3a: Analog wie im Beispiel 3 beschrieben lässt sich aus der gemäss Beispiel 2a erhaltenen Nitroverbindung die Verbindung der Formel

50

55

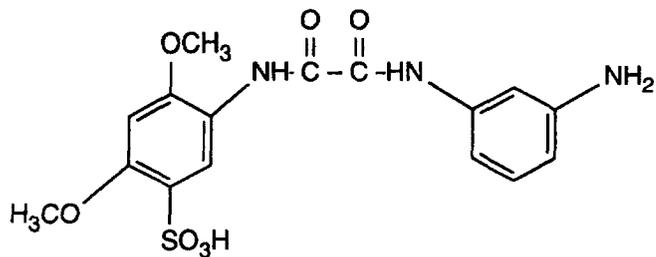


herstellen.

[0054] Beispiele 3b-3i: Analog wie in den Beispielen 1 bis 3a beschrieben lassen sich die folgenden Oxanilid-Zwischenprodukte herstellen.

5

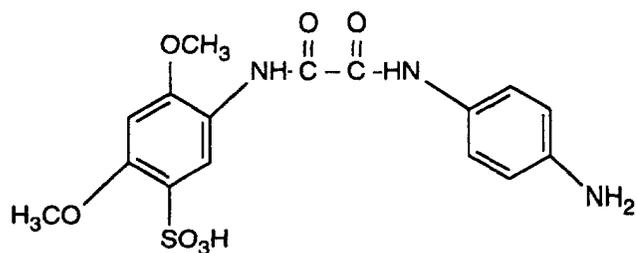
3b



10

15

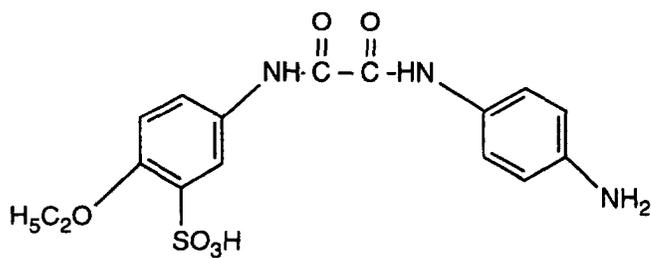
3c



20

25

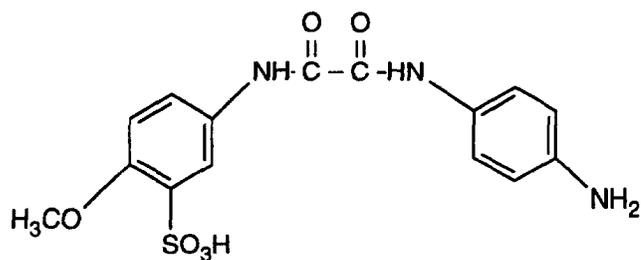
3d



30

35

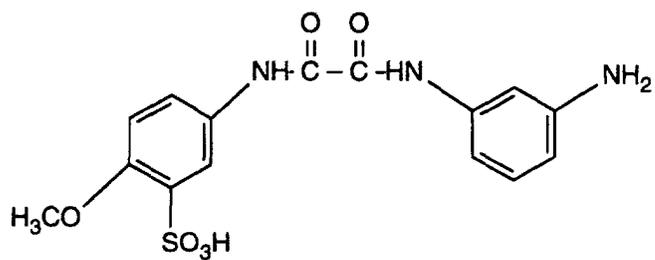
3e



40

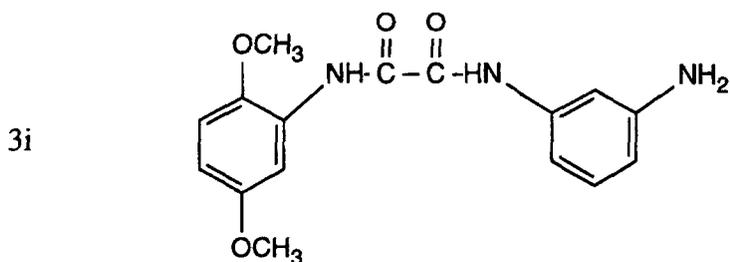
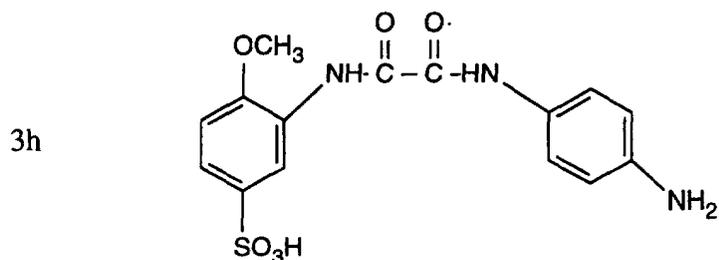
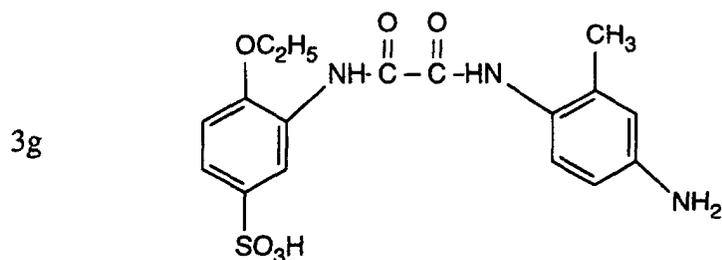
45

3f

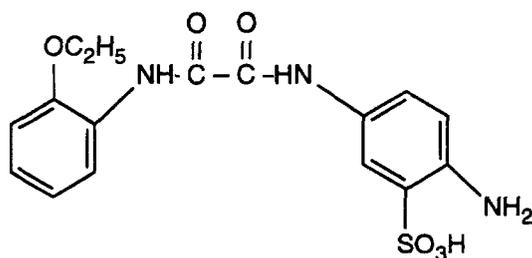


50

55

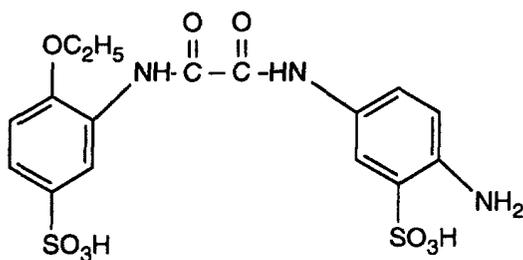


35 **[0055]** Beispiel 3j: Zu einem Gemisch aus 22,5 Teilen 1,4-Phenylendiamin-2-sulfonsäure (als Na-Salz) und 9,5 Teilen Imidazol in 56 Teilen N,N-Dimethylacetamid wird bei 40°C unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 28,5 Teilen 2-Ethoxyxanilsäureethylester in 56 Teilen N,N-Dimethylacetamid zugegeben. Man rührt während ca. 18 Stunden bei 90°C, lässt danach auf 45°C abkühlen und gibt 220 Teile Wasser zum Reaktionsgemisch. Anschliessend wird das Produkt der Formel



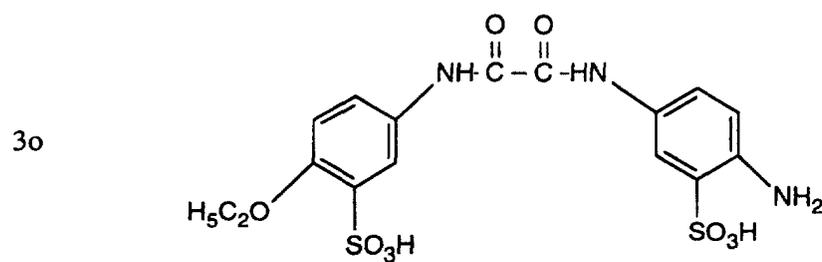
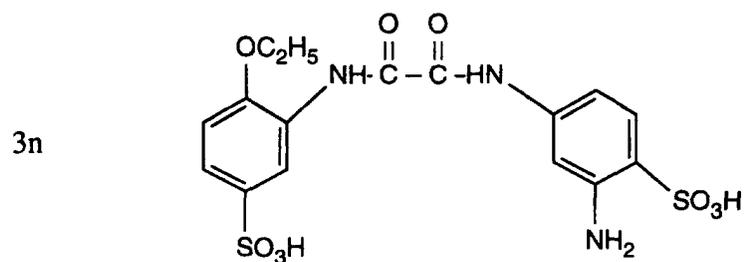
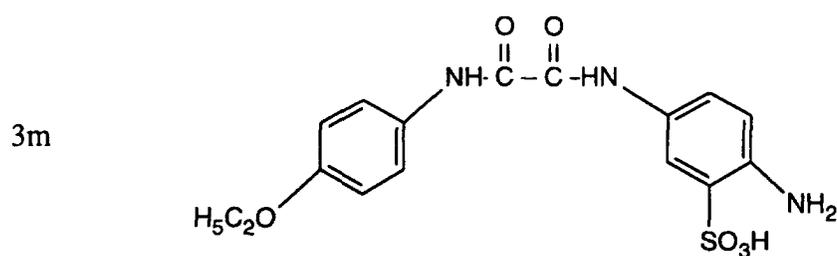
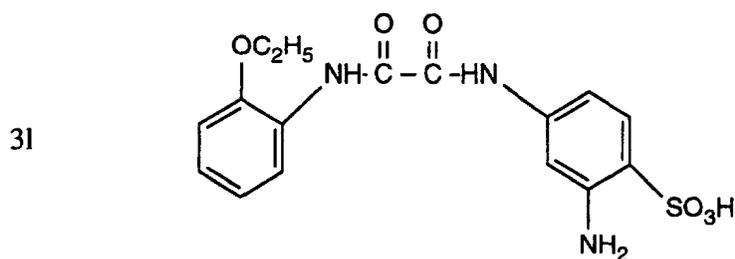
abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

55 **[0056]** Beispiel 3k: Zu 50 Teilen 100%iger Schwefelsäure trägt man innerhalb von 15 Minuten 10 Teile der gemäss Beispiel 3j erhaltenen Verbindung ein und hält dabei die Temperatur bei ca. 20°C. Anschliessend lässt man eine Stunde bei Raumtemperaturiterrühren und trägt dann auf Eis aus. Nach Zugabe von Kochsalz wird der erhaltene Feststoff abfiltriert, anschliessend in Kochsalzlösung wieder aufgenommen und durch Behandeln mit Natriumhydroxidlösung das Produkt der Formel

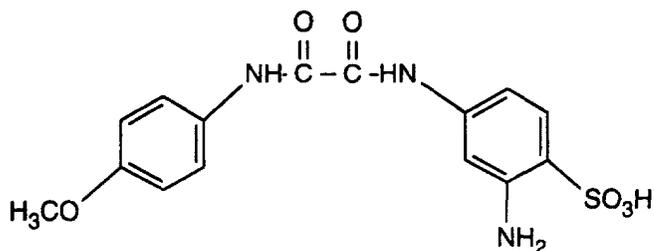


als Natriumsalz isoliert.

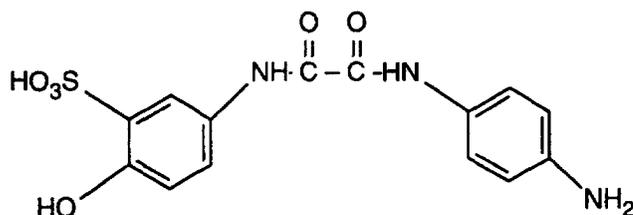
[0057] Beispiele 3l bis 3r: Analog wie in den Beispielen 3j und 3k beschrieben lassen sich die folgenden Oxanilid-Zwischenprodukte herstellen.



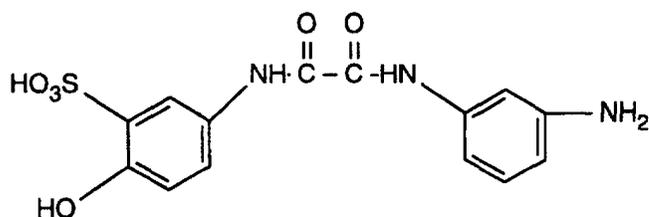
3p



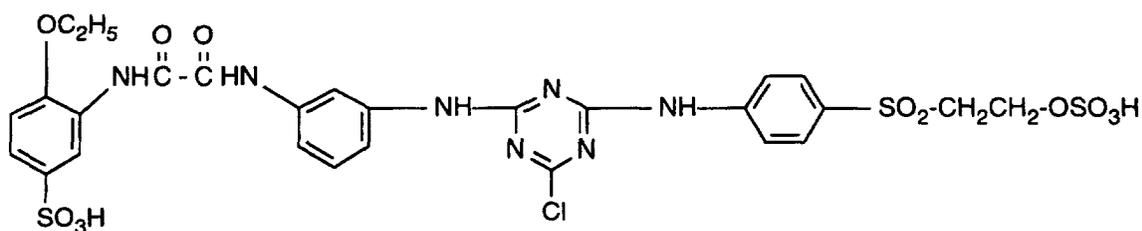
3q



3r

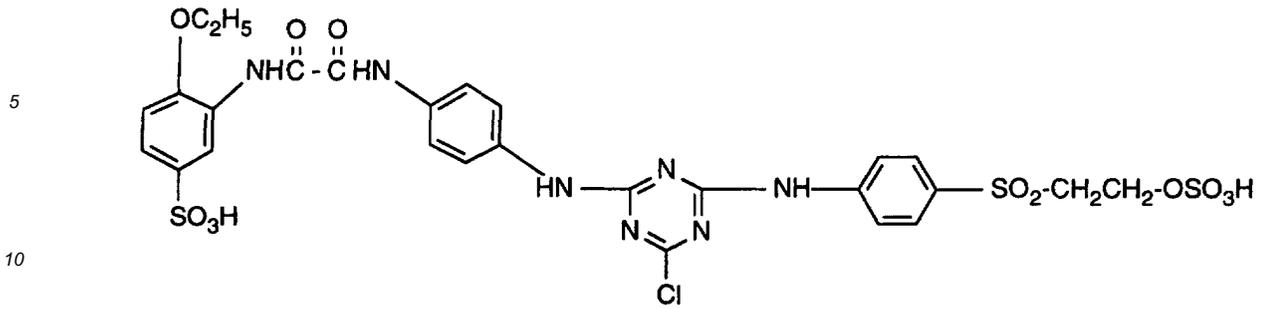


[0058] Beispiel 4: Eine eiskalte wässrige Suspension des Kondensationsprodukts aus 1,84 Teilen Cyanurchlorid und 2,81 Teilen 4- β -Sulfatoethylsulfonylanilin (Herstellung gemäss DE-A 3,740,650) wird mit einer wässrigen Anschlammung von 3,79 Teilen der gemäss Beispiel 3 erhaltenen Aminoverbindung versetzt. Man erhöht die Reaktionstemperatur auf 35°C und lässt bis zur vollständigen Kondensation rühren, wobei der pH-Wert des Gemisches durch Zutropfen von 15%iger Sodalösung konstant bei 7 gehalten wird. Das Produkt wird anschliessend in üblicher Weise ausgesalzen, abfiltriert, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel



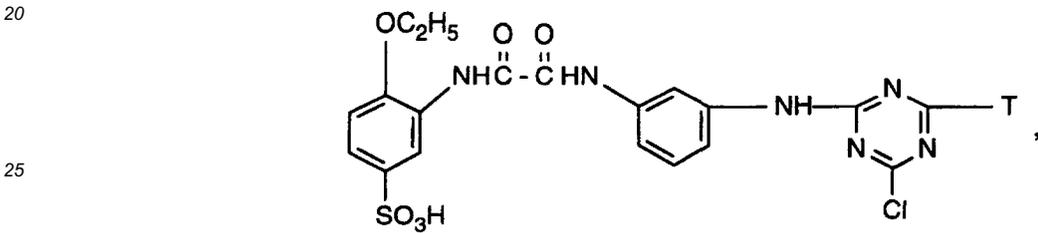
als Pulver. Bringt man die Verbindung mittels eines üblichen Färbeverfahrens für Reaktivfarbstoffe auf ein Baumwollgewebe auf, so weist dieses einen gegenüber der unbehandelten Ware stark erhöhten Sonnenschutzfaktor auf.

[0059] Beispiel 4a: Analog wie im Beispiel 4 beschrieben lässt sich aus 7,6 Teilen der gemäss Beispiel 3a erhaltenen Aminoverbindung und 8,6 Teilen des im Beispiel 4 beschriebenen Kondensationsprodukts aus Cyanurchlorid und 4- β -Sulfatoethylsulfonylanilin die Verbindung der Formel



15 herstellen. Bringt man die Verbindung mittels eines üblichen Färbeverfahrens für Reaktivfarbstoffe auf ein Baumwollgewebe auf, so weist dieses einen gegenüber der unbehandelten Ware stark erhöhten Sonnenschutzfaktor auf.

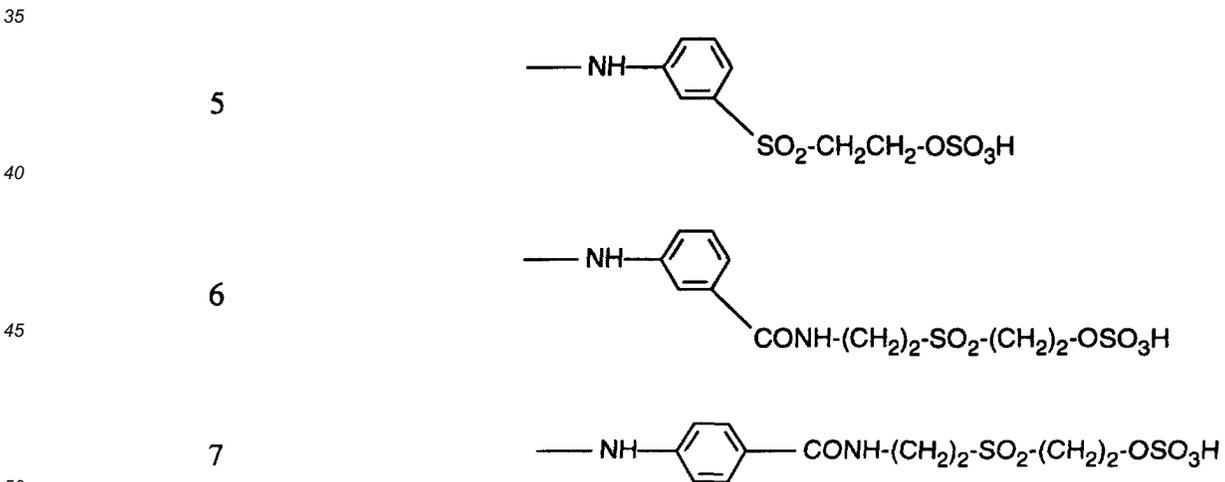
[0060] Beispiele 5-11: Analog wie in den Beispielen 1, 2, 3 und 4 beschrieben lassen sich die Verbindungen der Formel

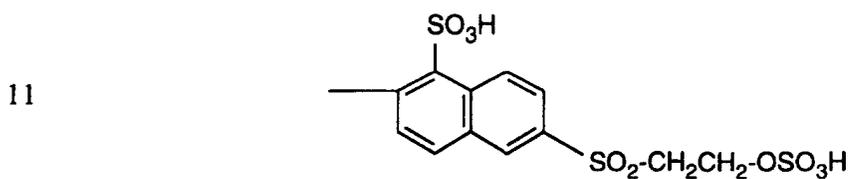
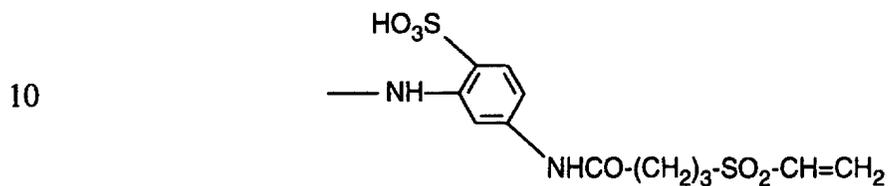
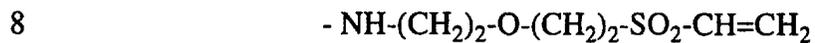


30 worin T die in der Tabelle angegebene Bedeutung hat, herstellen; diese ergeben auf Baumwolle ausgefärbt einen ähnlich guten Sonnenschutzfaktor wie die Verbindung gemäss Beispiel 4.

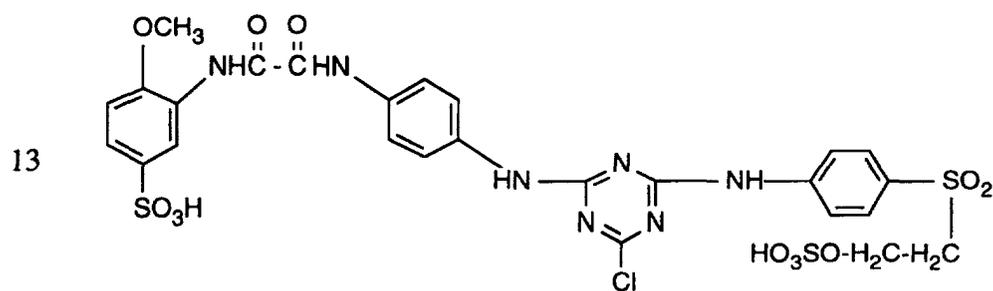
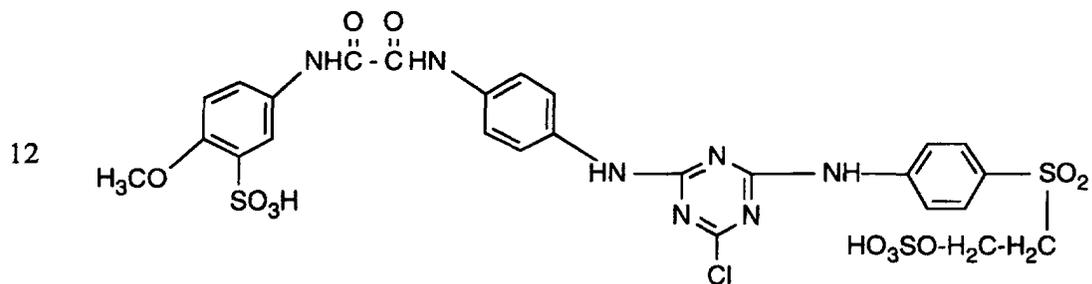
Beispiel Nr.

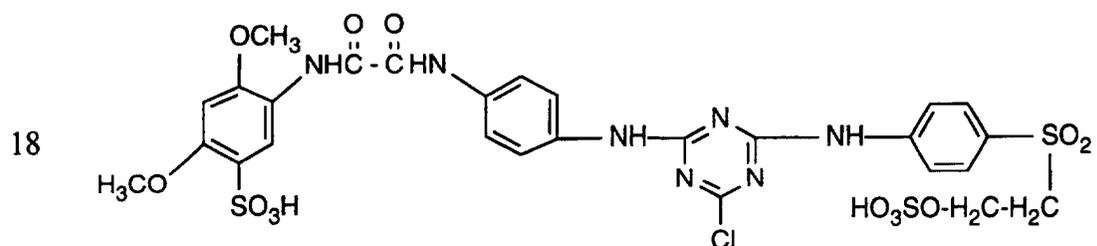
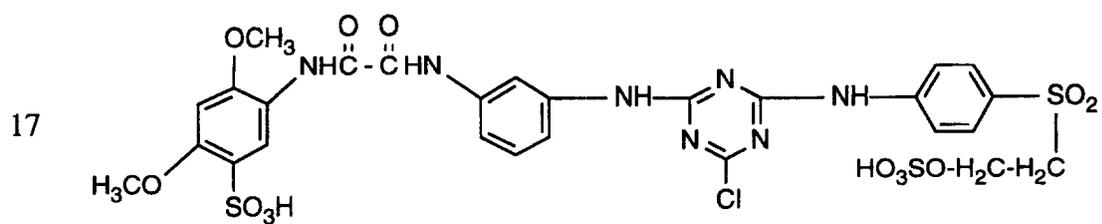
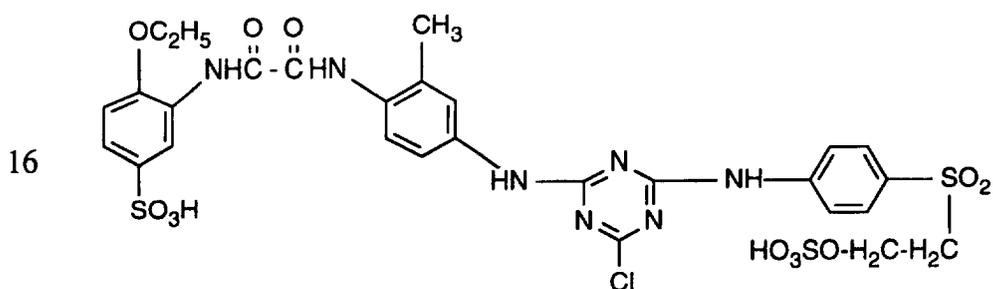
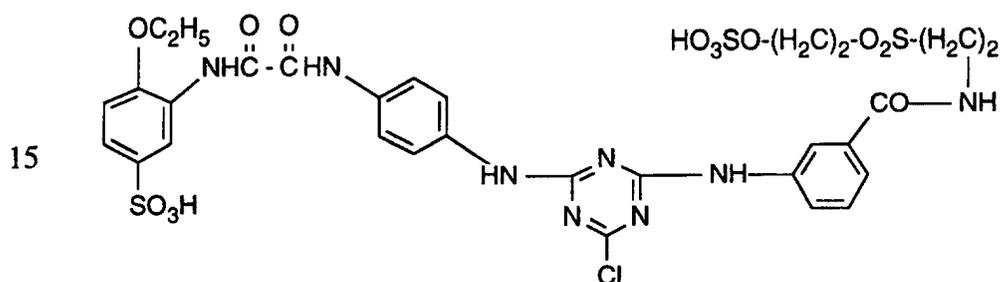
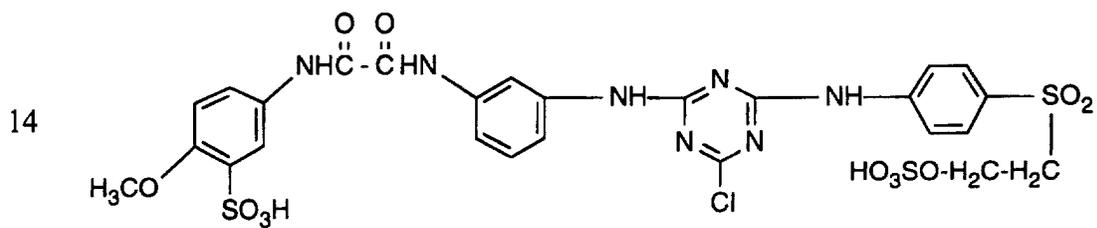
T

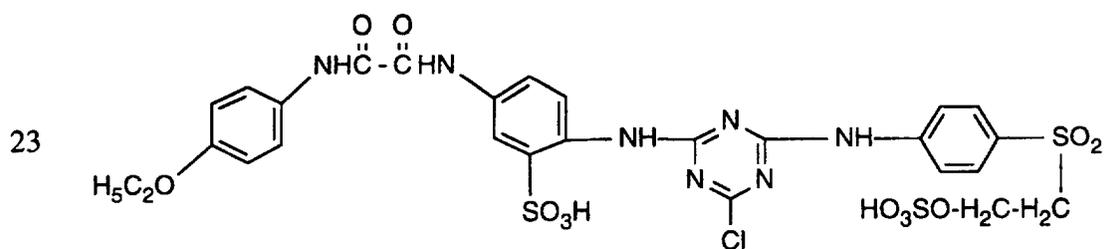
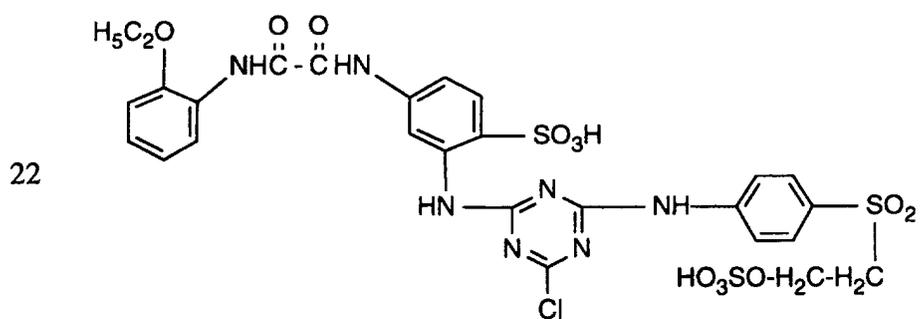
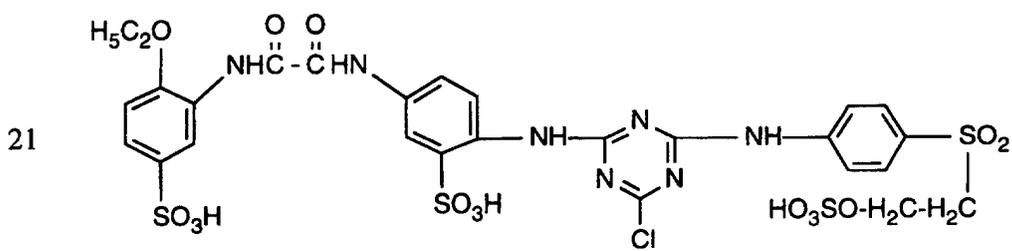
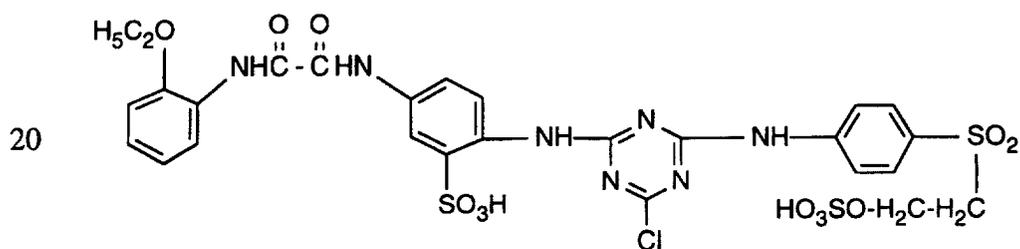
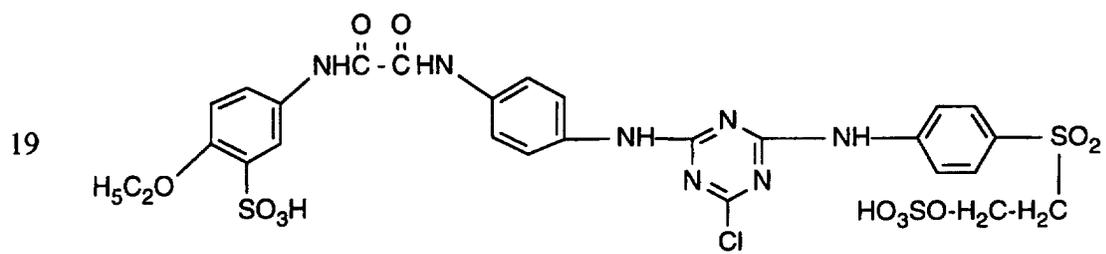


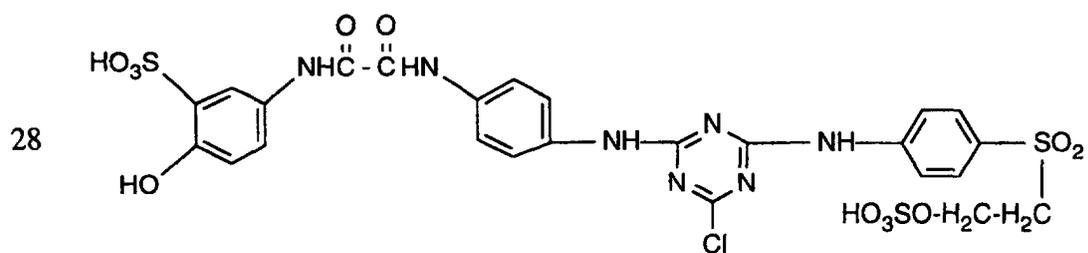
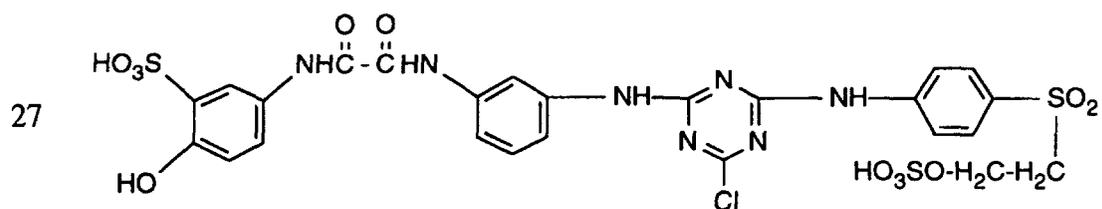
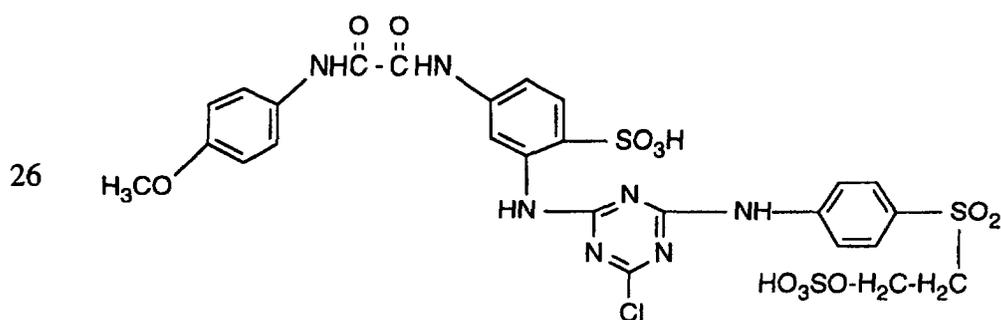
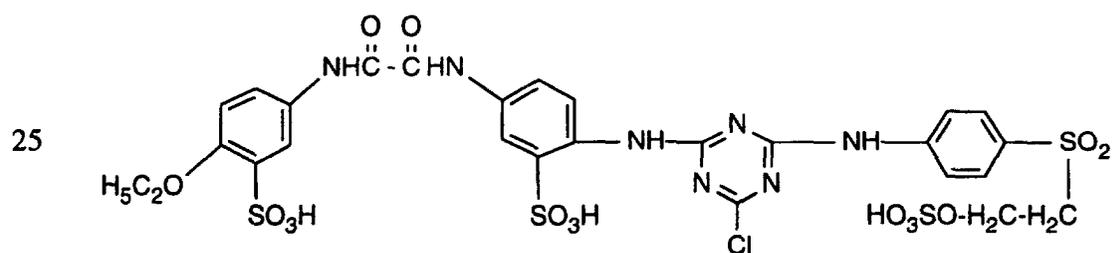
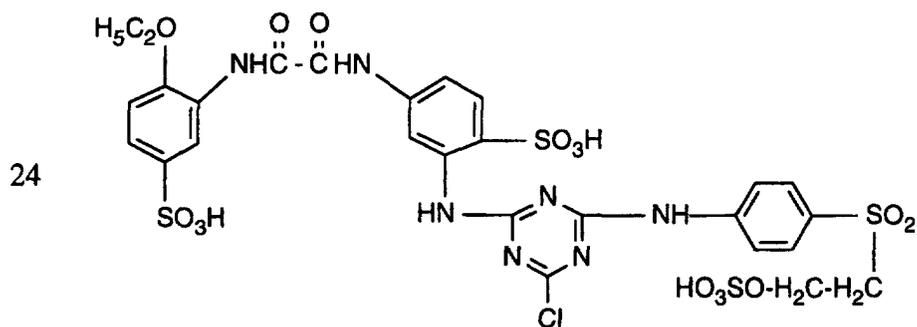


[0061] Beispiele 12-28: Analog wie im Beispiel 4 beschrieben lassen sich aus den Zwischenprodukten gemäss den Beispielen 3 bis 3r die folgenden Verbindungen herstellen, welche mittels eines üblichen Färbeverfahrens für Reaktivfarbstoffe auf ein Baumwollgewebe aufgebracht diesem einen gegenüber der unbehandelten Ware stark erhöhten Sonnenschutzfaktor verleihen.



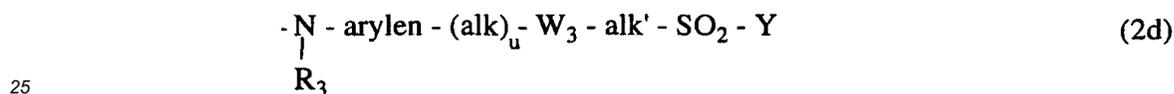
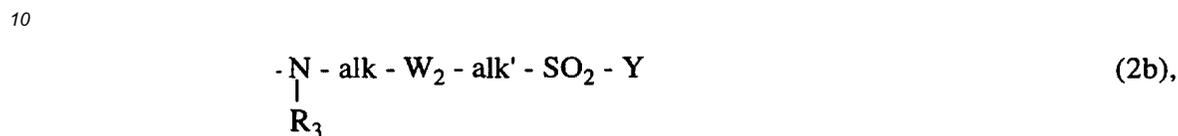




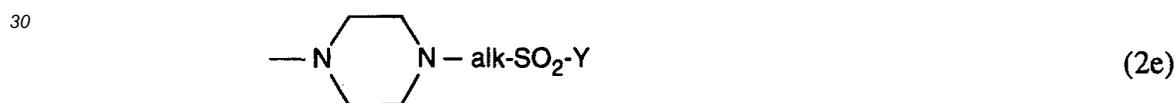


[0062] Applikationsbeispiel: In einem Jet-Färbeapparat werden 100 g eines gebleichten Baumwolltrikots 20 Minuten bei 60°C mit einer Flotte enthaltend 1 g der Verbindung gemäss Beispiel 4 und 75 g Natriumsulfat bei einem Flotten-

din-1-yl bedeutet, T ein Reaktivrest der Formel



oder



ist,
 R_1 Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl oder einen Rest

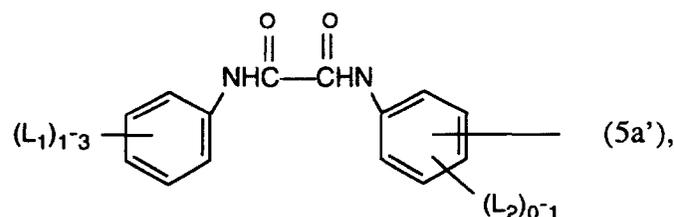


bedeutet,

R_3 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht,
 R_4 Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe $-\text{SO}_2\text{-Y}$ ist, alk und alk' unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkylen sind,
 arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen substituierten Phenylen- oder Naphthylenrest bedeutet
 Y Vinyl oder ein Rest $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z}$ und Z eine Gruppe $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO-CH}_3$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, $-\text{OCO-CCl}_3$, $-\text{OCO-CHCl}_2$, $-\text{OCO-CH}_2\text{Cl}$, $-\text{OSO}_2\text{-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $-\text{OSO}_2\text{-N(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}_2$ oder $-\text{OCO-C}_6\text{H}_5$ ist,
 W_2 den Rest $-\text{O-}$ oder $-\text{NR}_3\text{-}$ bedeutet,
 W_3 für eine Gruppe $-\text{SO}_2\text{-NR}_1\text{-}$, $-\text{CONR}_1\text{-}$ oder $-\text{NR}_1\text{CO-}$ steht,
 u die Zahl 0 oder 1 bedeutet, mit der Massgabe, dass die Verbindungen der Formel (1) mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe aufweisen.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** =E- für die Gruppe =N- steht bedeuten.

3. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** U einen Rest der Formel



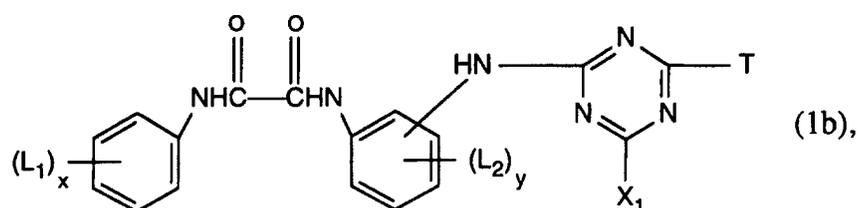
15 bedeutet, worin $(L_1)_{1-3}$ für 1 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten L_1 aus der Gruppe Sulfo, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy steht und $(L_2)_{0-1}$ 0 bis 1 Substituenten L_2 aus der Gruppe Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy bedeutet.

4. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** X_1 für Chlor oder Fluor steht.

5. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** W ein Rest $-NR_2$ - ist und R_2 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet.

6. Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den Formeln (2a) bis (2e) W_3 eine Gruppe der Formel $-CONH-$ oder $-NHCO-$, R_1 , R_3 und R_4 je Wasserstoff, W_2 der Rest $-O-$ oder $-NH-$, alk und alk' unabhängig voneinander je Ethylen oder Propylen, arylen unsubstituiertes oder durch Methyl, Methoxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenylen oder unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Naphthylen, Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl und u die Zahl 0 bedeuten.

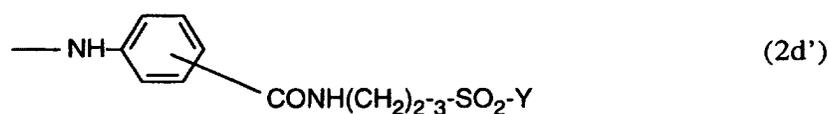
7. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



40 worin $(L_1)_x$ für x gleiche oder verschiedene Substituenten L_1 aus der Gruppe Sulfo, Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy steht, $(L_2)_y$ y Substituenten L_2 aus der Gruppe Sulfo, C_1 - C_4 -Alkyl und C_1 - C_{12} -Alkoxy bedeutet, x für die Zahl 1, 2 oder 3 und y für die Zahl 0 oder 1 steht, X_1 Chlor oder Fluor bedeutet und T für einen faserreaktiven Rest der Formel



oder

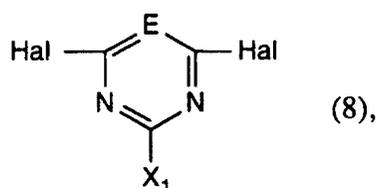


steht, worin Y Vinyl oder β -Sulfatoethyl ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine Verbindung der Formel



eine Verbindung der Formel



und eine Verbindung der Formel



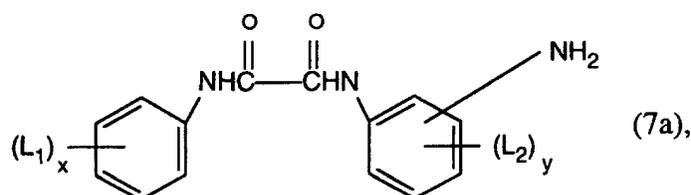
worin U, E, W und X_1 jeweils die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Hal Halogen, vorzugsweise Fluor oder Chlor, bedeutet und T^* die im Anspruch 1 für T angegebene Bedeutung hat, in beliebiger Reihenfolge miteinander umsetzt.

9. Verfahren zur Erhöhung des Sonnenschutzfaktors von textilen Fasermaterialien, **dadurch gekennzeichnet, dass** man eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 in einer wässrigen oder wässrig-organischen Lösung auf die Fasermaterialien aufbringt und anschliessend fixiert.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zur Erhöhung des Lichtschutzfaktors von ungefärbten, gefärbten oder bedruckten textilen Fasermaterialien.

11. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zur photochemischen Stabilisierung von ungefärbten, gefärbten oder bedruckten textilen Fasermaterialien.

12. Verbindungen der Formel



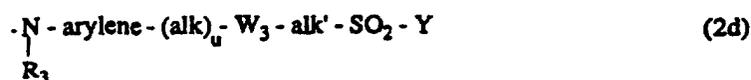
worin $(\text{L}_1)_x$ und $(\text{L}_2)_y$ jeweils die im Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben.

Claims

- 55 1. A compound of formula



5



10 or



15

R₁ is hydrogen, C₁-C₄alkyl which is unsubstituted or substituted by hydroxy, sulfo, sulfato, carboxy or cyano, or is a radical

20



R₃ is hydrogen or C₁-C₄alkyl,
R₄ is hydrogen, hydroxy, sulfo, sulfato, carboxy, cyano, halogen, C₁-C₄alkoxycarbonyl, C₁-C₄alkanoyloxy, car-

bamoyl or the group -SO₂-Y,

alk and alk' are each independently of the other C₁-C₆alkylene,
arylene is a phenylene or naphthylene radical which is unsubstituted or substituted by sulfo, carboxy, C₁-C₄alkyl,

C₁-C₄alkoxy or halogen,
Y is vinyl or a radical -CH₂-CH₂-Z and Z is a -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-CCl₃,

-OCO-CHCl₂, -OCO-CH₂Cl, -OSO₂-C₁-C₄alkyl, -OSO₂-N(C₁-C₄alkyl)₂ or -OCO-C₆H₅,

W₂ is -O- or -NR₃-,

W₃ is a group -SO₂-NR₁-, -CONR₁- or -NR₁CO-, and

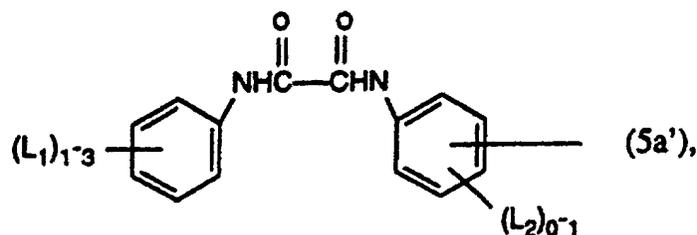
u is 0 or 1, with the proviso that the compound of formula (1) has at least one sulfo or sulfato group.

35

2. A compound according to claim 1, wherein =E- is the group =N-.

3. A compound according to either claim 1 or claim 2, wherein U is a radical of formula

40



45

50

in which (L₁)₁₋₃ is 1 to 3 identical or different substituents L₁ from the group consisting of sulfo, hydroxy, C₁-C₄alkyl and C₁-C₁₂alkoxy and (L₂)₀₋₁ is 0 to 1 substituents L₂ from the group consisting of sulfo, C₁-C₄alkyl and C₁-C₁₂alkoxy.

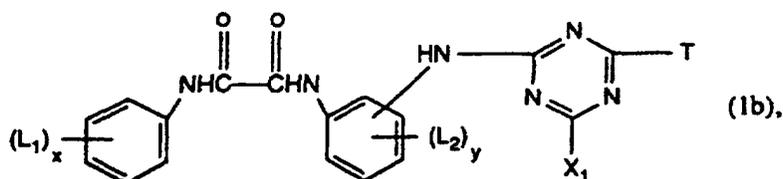
55

4. A compound according to any one of claims 1 to 3, wherein X₁ is chloro or fluoro.

5. A compound according to any one of claims 1 to 4, wherein W is -NR₂- and R₂ is hydrogen or C₁-C₄alkyl.

6. A compound according to any one of claims 1 to 5, wherein in formulae (2a) to (2e) W_3 is a group of formula -CONH- or -NHCO-, R_1 , R_3 and R_4 are each hydrogen, W_2 is -O- or -NH-, alk and alk' are each independently of the other ethylene or propylene, arylene is phenylene which is unsubstituted or substituted by methyl, methoxy, carboxy or sulfo, or naphthylene which is unsubstituted or substituted by sulfo, Y is vinyl or β -sulfatoethyl, and u is 0.

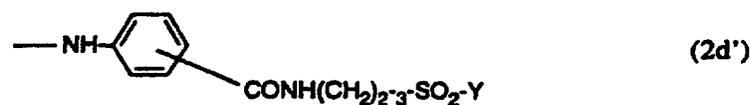
7. A compound according to claim 1 of formula



in which $(L_1)_x$ denotes x identical or different substituents L_1 from the group consisting of sulfo, hydroxy, C_1 - C_4 alkyl and C_1 - C_{12} alkoxy, $(L_2)_y$ denotes y substituents L_2 from the group consisting of sulfo, C_1 - C_4 alkyl and C_1 - C_{12} alkoxy, x is 1, 2 or 3 and y is 0 or 1, X_1 is chloro or fluoro, and T is a fibre-reactive radical of formula



or

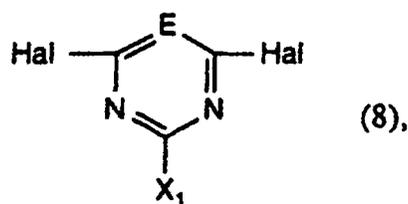


in which Y is vinyl or β -sulfatoethyl.

8. A process for the preparation of a compound of formula (1) according to claim 1, which comprises reacting a compound of formula



a compound of formula



and a compound of formula



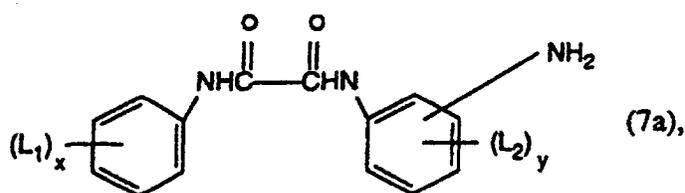
in which U, E, W and X₁ are each as defined in claim 1, Hal is halogen, preferably fluoro or chloro, and T* has the meaning given in claim 1 for T, with one another, in any order.

9. A process for enhancing the sun protection factor of textile fibre materials, which comprises applying one or more than one compound of formula (1) according to claim 1, in an aqueous or aqueous-organic solution, to said materials, and subsequently fixing said compound or compounds thereon.

10. Use of a compound of formula (1) according to claim 1 for enhancing the sun protection factor of undyed, dyed or printed textile fibre materials.

11. Use of a compound of formula (1) according to claim 1 for photochemically stabilising undyed, dyed or printed textile fibre materials.

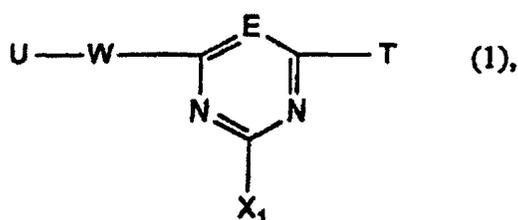
12. A compound of formula



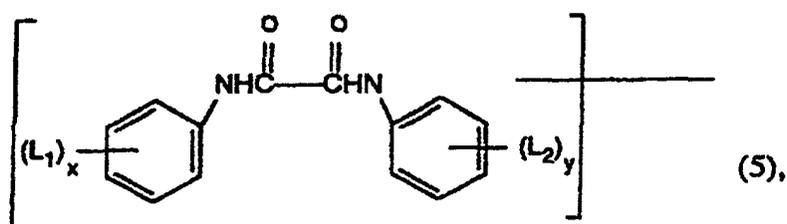
in which (L₁)_x and (L₂)_y are each as defined in claim 7.

Revendications

1. Composés de formule



dans laquelle
U représente le reste d'un diamide d'acide oxalique de formule



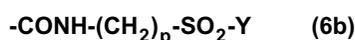
où (L₁)_x représente x substituants L₁ identiques ou différents pris dans le groupe comprenant des groupes sulfo, alkyle, alkoxy ou alkylthio présentant chacun 1 à 22 atomes de carbone, non substitué ou substitué dans le fragment alkyle par un substituant sulfo et un groupe phénoxy ou phénylthio non substitué ou substitué dans le cycle phényle par un substituant sulfo, (L₂)_y représente y substituants L₂ identiques ou différents pris dans le groupe comprenant des groupes sulfo, alkyle, alkoxy ou alkylthio présentant chacun 1 à 22 atomes de carbone, non substitué ou substitué dans le

fragment alkyle par un substituant sulfo et un groupe phénoxy ou phénylthio non substitué ou substitué dans le cycle phényle par un substituant sulfo, et x et y représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un entier de 0 à 3, la somme de (x + y) ≥ 1,

W représente un groupe NR₂-,

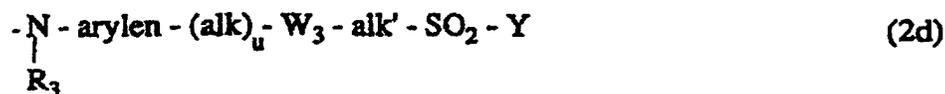
R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ non substitué ou substitué par des substituants halogène, hydroxy, cyano, alkoxy en C₁-C₄, (alkoxy en C₁-C₄)carbonyle, carboxy, sulfamoyle, sulfo ou sulfato, =E- représente un groupe =N ou =C(T₁)- et T₁ représente un atome d'halogène, des groupes (alkyl en C₁-C₄)-sulfonyle, formyle, (alkoxy en C₁-C₄)carbonyle ou cyano,

X₁ représente un atome d'halogène, des groupes hydroxy, sulfo, (alkyl en C₁-C₄)-sulfonyle, phénylsulfonyle, amino, N-mono- ou N,N-di-(alkyl en C₁-C₄)-amino non substitué ou substitué dans le fragment alkyle par des substituants hydroxy, carboxy, sulfo, sulfato ou alkoxy en C₁-C₄, cyclohexylamino, phénylamino ou N-(alkyl en C₁-C₄)-N-phénylamino non substitué ou substitué dans le fragment phényle par des substituants alkyle en C₁-C₄, alkoxy en C₁-C₄, carboxy, sulfo, halogène ou un reste de formule



où p va de 1 à 6, 1- ou 2-naphtylamino une ou plusieurs fois substitué par un substituant sulfo, 3-carboxypyridin-1-yle ou 3-carbamoylpyridin-1-yle,

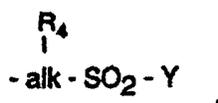
T représente un reste réactif



ou



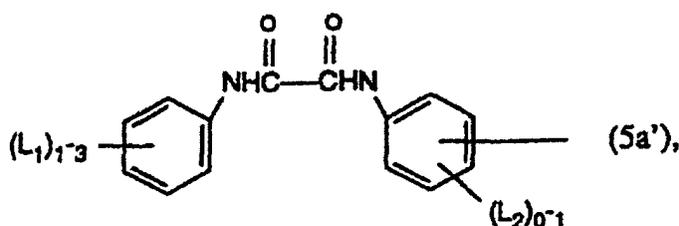
R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄ non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, sulfo, sulfato, carboxy ou cyano ou un reste



- 5
 10
 15
- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,
 R_4 représente des groupes hydrogène, hydroxy, sulfo, sulfato, carboxy, cyano, halogène (alkoxy en C_1-C_4)-carbonyle, (alcanoyl en C_1-C_4)oxy, carbamoyle ou le groupe $-\text{SO}_2-Y$,
 alk et alk' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkylène en C_1-C_6 ,
 arylen représente un reste phénylène ou naphtylène non substitué ou substitué par des substituants sulfo, carboxy, alkyle en C_1-C_4 , alkoxy en C_1-C_4 ou halogène,
 Y représente un groupe vinyle ou un reste $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-Z$ et Z représente un groupe $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SSO}_3\text{H}$, $-\text{OCO}-\text{CH}_3$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, $-\text{OCO}-\text{CCl}_3$, $-\text{OCO}-\text{CHCl}_2$, $-\text{OCO}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{OSO}_2-(\text{alkyle en } C_1-C_4)$, $-\text{OSO}_2-N(\text{alkyle en } C_1-C_4)_2$ ou $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$,
 W_2 représente le reste $-\text{O}-$ ou $-\text{NR}_3-$,
 W_3 représente un groupe $-\text{SO}_2-\text{NR}_1-$, $-\text{CONR}_1$ ou $-\text{NR}_1\text{CO}-$,
 u vaut 0 ou 1, à condition que les composés de formule (1) présentent au moins un groupe sulfo ou sulfato.

2. Composés selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** =E- représente le groupe =N-

3. Composés selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisés en ce que** U représente un reste de formule



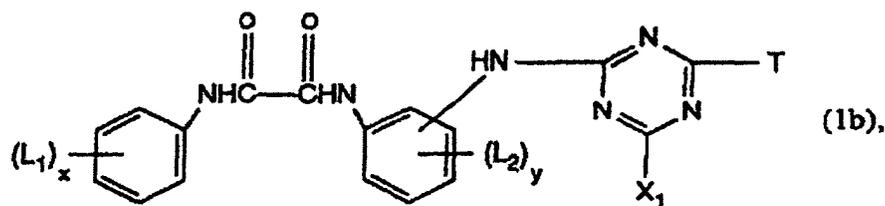
où $(L_1)_{1-3}$ représente 1 à 3 substituants L_1 identiques ou différents pris dans le groupe comprenant sulfo, alkyle en C_1-C_4 et alkoxy en C_1-C_{12} et $(L_2)_{0-1}$ représente 0 à 1 substituant L_2 pris dans le groupe comprenant sulfo, alkyle en C_1-C_4 et alkoxy en C_1-C_{12} .

4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisés en ce que** X_1 représente un groupe chloro ou fluoro.

5. Composés selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** W représente un reste $-\text{NR}_2-$ et R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .

6. Composés selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** dans les formules (2a) à (2e) W_3 représente un groupe de formule $-\text{CONH}-$ ou $-\text{NHCO}-$, R_1 , R_3 et R_4 représentent chacun un atome d'hydrogène, W_2 représente le reste $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$, alk et alk' représentent chacun indépendamment l'un de l'autre éthylène ou propylène, arylen représente un groupe phénylène non substitué ou substitué par des substituants méthyle, méthoxy, carboxy ou sulfo ou naphtylène non substitué ou substitué par un substituant sulfo, Y représente un groupe vinyle ou β -sulfatoéthyle et u vaut 0.

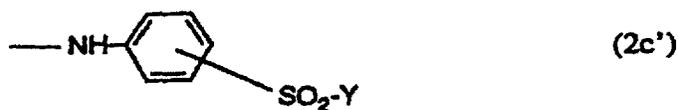
7. Composés selon la revendication 1 de formule



10

(L₁)_x représente x substituants L₁ identiques ou différents pris dans le groupe comprenant sulfo, hydroxy, alkyle en C₁-C₄ et alkoxy en C₁-C₁₂, (L₂)_y représente y substituants L₂ identiques ou différents pris dans le groupe comprenant sulfo, alkyle en C₁-C₄ et alkoxy en C₁-C₁₂, x vaut 1, 2 ou 3 et y vaut 0 ou 1, X₁ représente un groupe chloro ou fluoro et T représente un reste réactif sur la fibre de formule

15



ou



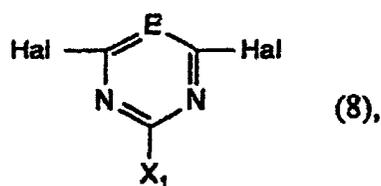
où Y représente groupe vinyle ou β-sulfatoéthyle.

8. Procédé pour la préparation de composés de formule (1) selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'on fait réagir un composé de formule**
- 35



un composé de formule

40



et un composé de formule

50



où U, E, W et X₁ possèdent chacun la signification donnée auparavant, Hal représente un atome d'halogène, de préférence le fluor ou le chlore, et T* possède la signification donnée à la revendication 1 pour T, dans une succession quelconque.

55

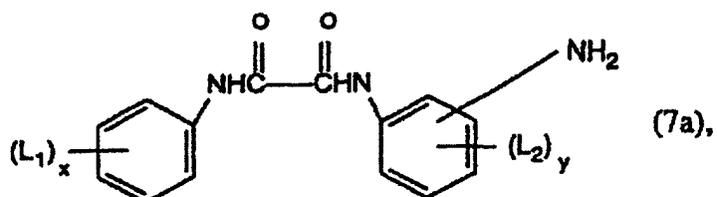
9. Procédé pour l'augmentation du facteur de protection solaire de matières fibreuses textiles **caractérisé en ce**

qu'on applique un ou plusieurs composés de formule (1) selon la revendication 1 dans une solution aqueuse ou aqueuse-organique à la matière fibreuse textile et ensuite on les fixe.

10. Utilisation de composés de formule (1) selon la revendication 1 pour l'augmentation du facteur de protection solaire de matières fibreuses textiles non teintées, teintées ou imprimées.

11. Utilisation de composés de formule (1) selon la revendication 1 pour la stabilisation photochimique de matières fibreuses textiles non teintées, teintées ou imprimées.

12. Composés de formule



où $(L_1)_x$ et $(L_2)_y$ possèdent chacun la signification donnée.